

[11] Patent/Publication Number: JP62186907A

[43] Publication Date: Aug. 15, 1987

---

[54] SEPARATION MEMBRANE FOR LIQUID MIXTURE

[72] Inventor(s):

SAMEJIMA SHUNICHI

NAKAMURA HIDE

[71] Assignee/Applicant:

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

[21] Application Number: 61027944 JP61027944 JP

[22] Application Date: Feb. 13, 1986

[51] Int. Cl.<sup>4</sup>: B01D01300 ; B01D01304

[57] ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the titled separation membrane capable of efficiently obtaining the desired component in the pervaporation of a water-org. liq. mixture by using a copolymer of perfluoro-5-oxa-2-methyl- 6-heptene-2-ol and tetrafluoroethylene.

CONSTITUTION: Perfluoro-5- oxa-2-methyl-6-heptene-2-ol and diisopropylperoxy dicarbonate are charged in an autoclave, dissolved air is removed, tetrafluoroethylene is supplied, and the materials are allowed to react with each other. After reaction, unreacted materials are removed, and a polymer is separated by filtration and dried under reduced pressure. The polymer is heat-pressed to obtain a homogeneous separation membrane. A device is separated into the primary chamber and the secondary chamber by the separation membrane, a liq. water/ethanol mixture to be separated is charged into the primary chamber, and the pressure of the secondary chamber is reduced. The ethanol is permeated through the separation membrane, separated by pervaporation, and concentrated.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&asio

\* \* \* \* \*

## ⑫公開特許公報(A)

昭62-186907

⑬Int.Cl.<sup>4</sup>B 01 D 13/00  
13/04

識別記号

府内整理番号

N-8014-4D  
G-8314-4D

⑭公開 昭和62年(1987)8月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 液体混合物の分離膜

⑯特願 昭61-27944

⑰出願 昭61(1986)2月13日

⑱発明者 鮫島俊一 東京都中野区中央2-49-15

⑲発明者 中村秀 東京都世田谷区弦巻3-21-19-303

⑳出願人 工業技術院長

## 明細書

## 1. 発明の名称

液体混合物の分離膜

## 2. 特許請求の範囲

1. パーフルオロ-5-オキサ-2-メチル-6-ヘブテン-2-オールとテトラフルオロエチレンとの共重合体からなることを特徴とする水-有機液体混合物の分離膜。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は液体混合物の分離膜、特に少なくとも水をその構成成分の一つとする水-有機液体混合物をバーベーバレーションにより分離又は濃縮するのに用いられる特定の高分子膜に係るものである。

多孔質でない均一な高分子膜を用いて有機液体混合物を分離する方法は従来より米国特許第2953502号明細書等に開示されている。この分離方法は一般に膜を用いたバーベーバレ

ーションプロセスと呼ばれ、高分子膜の一次側(高圧側)に処理すべき液体を供給し、透過し易い物質を二次側(低圧側)に蒸気として優先的に透過させる方法である。この膜分離法は、従来簡単な方法では分離出来なかった液体混合物、例えば共沸混合物、沸点が近接した比揮発度の小さい混合物系、加熱によって重合や変成を起す物質を含む混合物を分離又は濃縮する新しい方法として注目されている。

従来、このような分離方法に用いられる高分子膜としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース系高分子物質、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン又はこれらの共重合体からなる膜が知られている。しかしながら、かかる膜を用いてバーベーバレーションにより有機液体混合物を分離する場合には、いずれも水と有機液体の分離に際し、常に水を膜により分離せしめるものであった。この為、多量の水中に微量の有機液体が存在する場合には、多量の水を膜を通して除去

していくことになり、必ずしも効率の良い分離手段とは言い難い欠点を有していた。

## 【発明の解決しようとする問題点】

本発明はこのような欠点を排除し、効率よく得たい成分だけを得ることを目的として種々研究、検討した結果、バーフルオロ-5-オキサ-2-メチル-6-ヘブテン-2-オールとテトラフルオロエチレンの共重合体を分離膜とすることにより、前記目的を達成し得ることを見出した。

## 【問題点を解決するための手段】

かくして本発明は、バーフルオロ-5-オキサ-2-メチル-6-ヘブテン-2-オールとテトラフルオロエチレンとの共重合体からなることを特徴とする水-有機液体混合物の分離膜を新規に提供するものである。

本発明において、バーフルオロ-5-オキサ-2-メチル-6-ヘブテン-2-オールはテトラフルオロエチレンと共に重合せしめられるが、その共重合割合はバーフルオロ-5-オキサ-2-メチル-6-ヘブテン-2-オールの2~80モル%に対

込んだり、或は多孔質補強体上に膜を積層する等の各種補強手段を採用することもできる。

次に本発明による分離膜の使用方法の一例を説明する。

本発明による分離膜により一次室と二次室に仕切られた装置を用意し、一次室には分離又は濃縮しようとする水-有機液体混合物を入れ、一方、二次室は適当な手段で減圧にしたり、又は、他の気体を循環する。かくして、有機液体混合物を分離膜に透過せしめてバーベーバレーションにより分離又は濃縮する。一次室内部液体は、外部循環や内部循環したり、一次室の内部に適当な攪拌装置を設けて攪拌するのが好ましい。

分離膜は適当な方法で一次室と二次室を形成するように保持されるが、例えば、補強用の多孔板等でサポートすると耐久性等の点で有利である。一次室から分離膜を透過した物質は、二次室から取り出され、抽糞される。そして通常は適当な加熱装置、例えば加熱ジャケット等に

し、テトラフルオロエチレンの98~20モル%、好ましくは前者5~60モル%に対し、後者95~40モル%程度を採用するのが適当である。バーフルオロ-5-オキサ-2-メチル-6-ヘブテン-2-オールの共重合割合が余り小さいと、ポリマーが結晶性を示すようになる場合があり、透過速度が著しく低下するので好ましくない。

これらの共重合手段としては、例えば、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法等の手段を適宜採用することができる。

本発明における分離膜は、非多孔質の均一膜であり、その膜厚は0.1~1000μ、好ましくは1~200μ程度を採用するのが適当である。膜厚が余り薄いと膜の強度が不足したり耐久性が不十分となり、逆に厚くなりすぎると液体混合物の透過量が小となり実用的でなくなる虞れがある。実際このような分離膜を得る具体的な製膜手段としては、例えば熱プレス法、押出成形法、溶媒キャスト法等の手段を適宜採用し得る。又、分離膜には膜内に布状物等の補強材を埋め

より一次室及び/又は二次室を適宜加熱するのが望ましい。

分離は広範囲にわたる温度下に実施し得るが、通常0~100℃、好ましくは室温~90℃程度を採用するのが適当である。一般的には、高温度で透過速度が増大し、分離係数は低下することが知られているが、本発明においては、いずれの場合も温度が高くなるにつれて、透過速度も、分離係数も共に増大することが判った。従って、二次側を減圧にする場合は、通常400mmHg以下、好ましくは100mmHg以下の真圧度が良い。

本発明による分離膜で分離し得る、水-有機液体混合物としては種々の組合せが挙げられ、例えば共沸点が存在する為通常の蒸留方法では分離出来ない水-有機液体混合物、沸点が相互に近接している為に蒸留分離が困難な水-有機液体混合物、等の場合に特に有効である。又、水-有機液体混合物は、その全てが相互に均一に溶解していてもよいし、一部が溶解度を越え

て析出し懸濁状態になっていても差し支えない。

しかしながら、有機液体混合物はその混合状態で、前記の実施温度範囲において液状であることが必要である。

このような水-有機液体混合物を例示すれば、水/メタノール、水/イソブロパノール、水/エタノール、水/ローブロパノール、水/アリルアルコール、水/2-メトキシエタノール、水/イソブタノール、水/ニーブタノール、水/2-ブタノール、水/フルフリルアルコール、水/ニーベンタノール、水/2-ベンタノール、水/4-メチル-1-ブタノール等の水/アルコール系混合物が好ましく、また水/テトラヒドロフラン、水/ジオキサン、水/メチルエチルケトン、水/アセトン等の水/有機溶剤系混合物等が挙げられる。その他、水/グリセリン、水/グリコール類、水/プロピレンクロルヒドリン、水/プロピレンジクロルヒドリン、水/エピクロルヒドリン、水/ヒドラ

オキシジカーボネート0.55gをステンレス製オートクレーブ(内容積0.27L)に仕込み、液体窒素による固化、脱気により溶存空気を除去した。次いでテトラフルオロエチレン18.8gをオートクレーブ中に導入した。45℃まで昇温後、圧力を18kg/cm<sup>2</sup>に保持するようテトラフルオロエチレンを供給して2.3時間反応させた。この間供給したテトラフルオロエチレンは5.2gであった。オートクレーブを水冷した後未反応のテトラフルオロエチレンをバージし反応を停止した。反応生成物をトリクロロトリフロロエタンで洗浄し未反応のパーフルオロ-5-オキサ-2-メチル-6-ヘプテン-2-オールを除去した。ポリマーはガラスフィルターで沪別した後、減圧乾燥した。ポリマー収量は8.7gであった。中和滴定によるOH基含量分析の結果より、得られたポリマーの共重合組成がテトラフルオロエチレン/パーフルオロ-5-オキサ-2-メチル-6-ヘプテン-2-オールのモル比で81/19であることがわかった。

ジン等も例示される。

更にこれら混合物は、前記の如き二成分系に限るものではなく、三成分系以上の多成分系であっても差し支えない。又、例えば有機液体を含む废水の如き有機物と無機物を含む混合物に対しても適用し得る。

処理すべき液体混合物の混合割合は任意の範囲で変更可能である。

分離膜を1回通過させる(一段濃縮)だけでは所望の純度が得られない場合は、同様の装置を多数回通過させ(多段濃縮)、水-有機液体混合物を所望程度迄濃縮又は分離することもできる。

#### 【実施例】

以下に本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。

#### 実施例1

パーフルオロ-5-オキサ-2-メチル-6-ヘプテン-2-オール20.8g及びジイソブロピルバー

#### 実施例2

実施例1で得られたポリマーを230℃でプレスして、膜厚70μの均質な膜を得、液透過実験に供した。これらの膜の水/エタノール混合液に対する分離特性の測定結果を表1に示す。有効膜面積は9.6cm<sup>2</sup>、二次側圧力は0.1mmHgであった。なお、分離係数は

$$\alpha_{\text{EtOH}} = \frac{y_{\text{エタノール}} / y_{\text{水}}}{x_{\text{エタノール}} / x_{\text{水}}}$$

として定義した。

ここで、xエタノール、x水は供給液のエタノール、水の重量%、yエタノール、y水は透過液のエタノール、水の重量%である。

表 1

供給エタノール 水溶液濃度	測定温度 (°C)	分離係数 ( $\alpha_{\text{EtOH}}$ )	透過速度Q (kg/m <sup>2</sup> ·h)
15wt%	23	3.3	0.009
	40	3.7	0.028
	60	7.2	0.091
	75	7.0	0.163
50wt%	26	3.7	0.129
	60	3.4	0.356
96wt%	26	1.13	0.857
	60	1.0	2.007

【発明の効果】

本発明の分離膜は、特定の合フッ素共重合体からなることにより、水-有機液体混合物の分離に当り、分離係数、透過速度が良好であるという優れた効果を有する。特に、水-アルコール混合物をバーベーバレーションにより分離する際に、アルコールが膜をより透過し易いという効果により、アルコール濃度の小さい混合物に対して良好な結果を与える。